Über den Dampfdruck polycyklischer Kohlenwasserstoffe und seine Benützung für die quantitative Messung von 3,4-Benzpyren mit Hilfe von Kunststoff-Folien

von

Kurt Fritz

aus Nürnberg

1966

1967 № 263

Aus dem Hygienisch-Bakteriologischen Institut
der Universität Erlangen-Nürnberg
Direktor: Professor Dr. M. Knorr

Über den Dampfdruck polycyklischer Kohlenwasserstoffe und seine Benützung für die quantitative Messung von 3,4-Benzpyren mit Hilfe von Kunststoff-Folien

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Medizinischen Fakultät
der
Friedrich-Alexander-Universität
zu
Erlangen-Nürnberg

vorgelegt von
Kurt Fritz
aus Nürnberg

Gedruckt mit Erlaubnis der Medizinischen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg

Dekan: Professor Dr. K. G. Ober
Referent: Professor Dr. M. Knorr

Tag der mündlichen Prüfung: 10. Dezember 1966

Inhaltsverzeichnis

A Literatur und ihre Probleme

B Ausgangstheorie

I Versuche zur 3,4-Benzpyren-Dampfentwicklung

1. Temperatur- und Zeitabhängigkeit der 3,4-Bp--Gasentwicklung
2. Versuche mit antistatisch behandelten Folien, in wasserdampfgesättigter Atmosphäre, mit Zinnfolien und Glasplatten

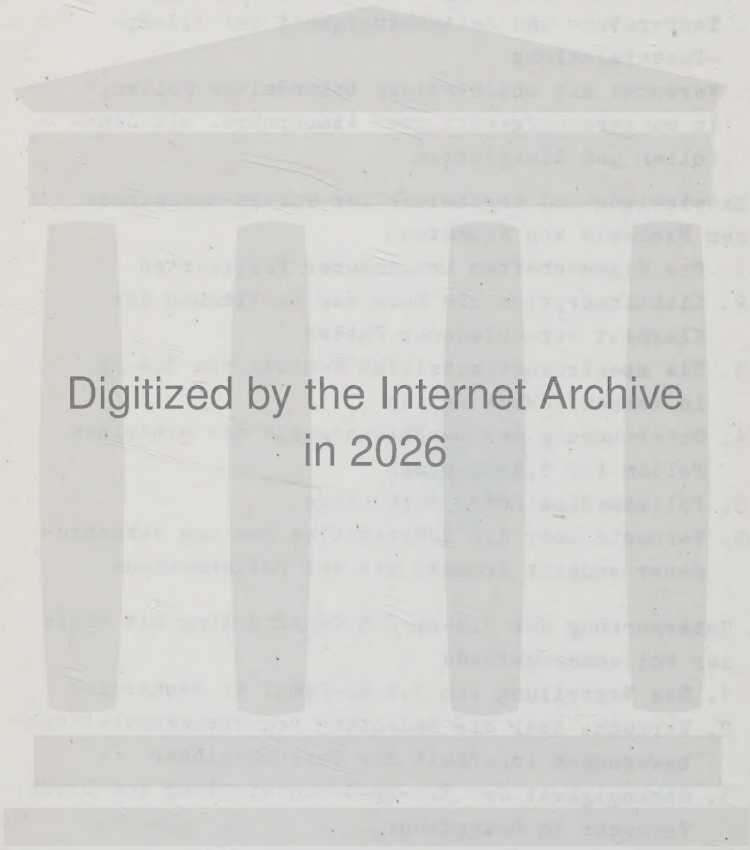
II Entwicklung und Ergebnisse der Folien-Messmthode zum Nachweis von Aromaten

1. Die Eigenschaften brauchbarer Folienarten
2. Lichtabsorption als Mass zur Bestimmung der Klarheit verschiedener Folien
3. Die spektrophotometrische Messung von 3,4-Bp in verschiedenen Folien
4. Untersuchung der Durchlässigkeit der einzelnen Folien für 3,4-Bp-Dampf
5. Folienmessmethoden Vorschläge
6. Versuche über die quantitative Messung verschiedener anderer Aromate mit der Folienmethode

III Untersuchung der 3,4-Bp-Dampfentwicklung mit Hilfe der Folienmessmethode

1. Die Verteilung von 3,4-Bp-Dampf im Becherglas
2. Versuche über die Bedeutung von Wärmekonvektionsbewegungen innerhalb der Versuchsgläser
3. Abhängigkeit der 3,4-Bp-Gasentwicklung vom Druck, Versuche im Unterdruck

C Diskussion und Zusammenfassung



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535727_0051

A Literatur und ihre Probleme

Versuche mit Kunststoffen und ihrem Verhalten gegenüber tierischem Gewebe, besonders hinsichtlich der Auslösung von Tumorbildungen werden verschiedentlich in der Literatur beschrieben. So wird von Sarkombildungen berichtet, die nach Einpflanzen von Bakelitscheiben in das Subkutangewebe von Ratten auftraten (Turner 1941). Rattenversuche mit Polyäthylen- und Polyvinylchlorid-Folien wurden von B. S. Oppenheimer, E. D. Oppenheimer und A. P. Stout; I. Danishefsky; H. U. Zollinger gemacht. Mit Perlon-, Nylon-, Teflon-, Orlon-, Polyäthylen- und Polyvinyl-Folien und Scheiben konnten Sarkome erzeugt werden, wenn sie Ratten subkutan oder intraperitoneal implantiert wurden (H. Druckrey und D. Schmähl), ebensolche Ergebnisse lieferten aber auch Glas- und Elfenbeinscheiben. Auffällig bei diesen Versuchen war, dass nur Folien und Scheiben tumorauslösend wirkten, nicht dagegen Fasern oder Pulver (Druckrey und Schmähl; Schubert und Uhlmann 1951).

H. Öttel erwähnt in einer Monographie (1957) Versuche von Nothdurft, die dieser an Ratten mit Hydratcellulose-, Polyvinylchlorid- und Polystrol in Form von Folien, Kugeln, Fäden und Pulver durchführte. Dabei traten an über 2000 Ratten bei Verwendung von Folien in 80 %, perforierten Folien in 50 %, Kugeln und Fäden in etwa 37 %, Pulver unter 1 % Sarkome auf, die gleiche Wirkung wie die Kunststoffe hatten aber auch Gold, Silber, Platin und Elfenbein, sodass Öttel

daraus schliesst, dass nicht die Oberfläche oder die chemische Konstitution entscheidend für die Tumorauslösung sein könne.

Nun besteht hinsichtlich der Tumorgenese ausser der Form der implantierten Stoffe und ihrer chemischen Grundkonstituion noch die Möglichkeit, dass kanzerogene Substanzen in der Umgebung oder im Organismus der Versuchstiere vorhanden sein können, die in den implantierten Kunststoffen ad- oder absorbiert werden könnten und dann im Sinne eines Summationseffektes wirksam werden. Ein derartiges Verhalten beobachtete (Knorr 1966) an den Belüftungsschläuchen aus Kunststoff die im 3,4--Benzpyren-haltigen Wasser eines Aquariums hingen und bei der Kontrolle des Wassers mit der UV-Lampe eine auffallende, für 3,4-Benzpyren (abgekürzt Bp) typische, blauviolette Fluoreszenz zeigten. Die anschliessenden experimentellen Untersuchungen ergaben eindeutig, dass Kunststoffringe, die durch Zerschneiden von Infusionsschläuchen hergestellt wurden, Bp aus wässriger Lösung irreversibel ad- und absorbieren (Knorr und Gätzschmann).

Auf Grund solcher Versuche liegt die Annahme nahe, dass Tumoren, wie sie bei Ratten in kunststoffüberzogenen Drahtkäfigen beobachtet wurden (Öttel; Nothdurft; R. S. Harris) durch das Vorhandensein und die Anreicherung kanzerogener Aromate z. B. über Hautschrunden ausgelöst werden können.
Dass Kunststoffe auch in der Lage sind in Auspuffgasen enthaltene Aromate zu ad- bzw. absorbieren, mussten Knorr und Gätzschmann annehmen, als sie fanden, dass PVC-Ringe, über die Autoabgase geleitet worden waren, bei Betrachtung unter UV-Licht eine für Bp typische Blauviolett--Fluoreszenz zeigten.

B Ausgangstheorie

Diese Beobachtungen und die Tatsache, dass bei Stehenlassen Bp-haltiger Porzellanschälchen ständig unerklärliche Verluste auftraten, sodass z. B. bei einer Heissluftschranktemperatur von 100°C das vorher nachgewiesene Bp, nach einigen Stunden bis auf kleinste Spuren verschwunden war (Knorr 1966), führten zu der Annahme, dass trotz der angegebenen Sublimationstemperatur für Bp von 250°C messbare Bp-Spuren verdampft sein mussten. Auch die einzige auffindbare Literaturstelle die sich unter anderem mit dem Dampfdruck von Bp befasst (Thomas, Sarborn, Mukai und Tebbens 1958) gibt eine merkliche 3,4-Bp-Dampfentwicklung erst bei Temp. über 150°C an.

I Versuche zur 3,4-Bp-Dampfentwicklung

1. Temperatur- und Zeitabhängigkeit der Bp-Verdampfung

Unsere Beobachtungen liessen vermuten, dass es sich um temperatur- und zeitabhängige Vorgänge handelt. Es wurde deshalb in 250 ml Bechergläser eine bestimmte Menge (7 - 8,5 γ) benzolische Bp-Lsg. gebracht und das Benzol mit einem kalten Föhn verdampft, sodass sich auf dem Boden der Gläser ein Niederschlag von z. T. amorphem Bp bildete (Siehe Abb. 1 und 2). Diese Bechergläser wurden bei verschiedenen Temperaturen und über verschieden lange Zeit in einen Heissluftschrank gebracht. Die Versuche liefen bei Temp. von 50, 60, 70, 80, 90 und 100°C; die stündlich in den Bechergläsern aufgetretenen Bp-Verluste wurden durch Elution mit Benzol und anschliessende spektrophot. Messung bestimmt. Verwendet wurde der Spektrophotometer Beckman DK-2 bei der Einstellung: Scan time 50, Scale expansion 1 x, % T, time const. 6, range 0 - 100, Sensitivity 40, Photomultiplier 1 x.

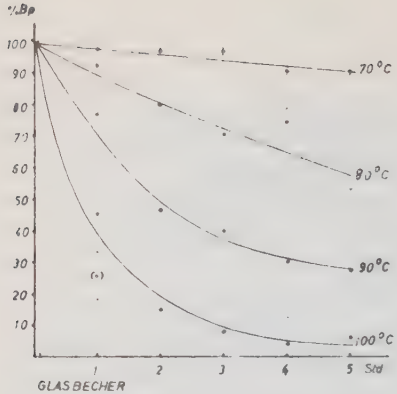
Die Abbildung 1 zeigt kristallines 3,4-Benzpyren wie es von der Firma Theodor Schuchardt, München geliefert wurde.

Die Abbildung 2 zeigt einen Niederschlag von z. T. amor phem 3,4-Benzpyren wie er sich aus einer benzolischen Bp-Lösung nach Verdampfen des Benzols gebildet hatte.

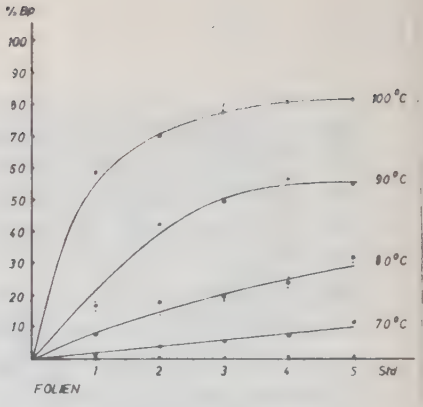
Abb. 3 zeigt die aufgetretenen Bp-Verlust in Abhängigkeit von der Zeit bei konst. Temperaturen.
Abb. 4 bringt die aufgetretenen Verluste in Abhängigkeit von der Temp. bei konst. Verweildauer im Heissluftschrank.
Abb. 5 gibt Bp-Verluste wieder, wie sie bei einer konst. Temp. von 70°C und einer Verweildauer im Heissluftschrank bis zu 120 Std. gemessen wurden (ausgezogene Kurve).
Als Nächstes wurden die in den Schälchen verlorengegangenen Bp-Mengen direkt durch Abdecken der Versuchsgläser mit Kunststoff-Folien nachgewiesen. Dabei zeigten die Folien nach einer gewissen Zeit eine für Bp typische blauviolette Fluoreszenz unter UV-Licht, wobei die Intensität der Fluoreszenz abhängig war von der eingebrachten Bp--Menge, der Verweildauer und der Temperatur im Heissluftschrank. Nach Brock, Druckrey und Hamperl kann diese Fluoreszenz als ein Hinweis für in Lösung befindliches Bp angesehen werden.

2. Versuche mit antistatisch behandelten Folien; in wasserdampfgesättigter Atmosphäre; mit Zinnfolien und Glasplatten

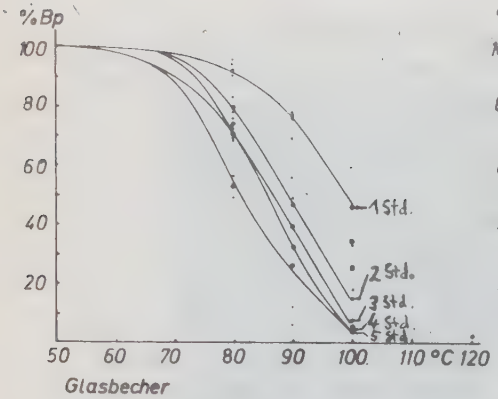
Hinsichtlich des Zustandekommens dieser Fluoreszenz war nun die Frage zu klären inwieweit die Folien selbst etwa durch ihre elektrostatische Ladung in der Lage sind Bp--Teilchen an sich zu binden. Es wurden deshalb Versuche mit von der Firma "Siemens" antistatisch behandelten Folien Glasplatten bzw. Zinnfolien zum Abdecken der Gläser verwendet. Diese Versuche wurden zusätzlich in wasserdampfgesättigter Atmosphäre durchgeführt, wodurch nach B. Weaser eine fast vollständige Aufhebung der elektrostatischen Ladung der Folien erreicht wird. Tab. 1 und 2 zeigt die Ergebnisse, die in 250 ml Bechergläsern mit Bp-Ausgangsmengen von 7 - 8,5 γ, Temp. von 60°C und einer Verweildauer im Heissluftschrank von 18 Std. erhalten wurden.



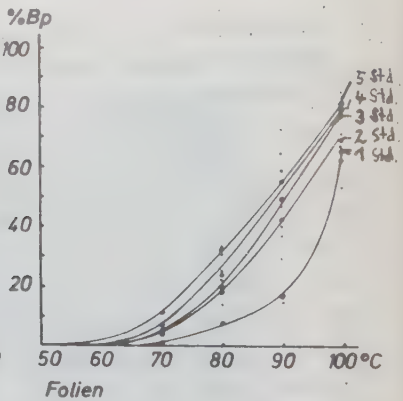
Die Abbildung 3 zeigt die Abnahme des in Glasbecher eingebrachten 3,4-Benzpyren (7 - 8,5 γ) in Abhängigkeit von der Zeit bei konstanten Temperaturen.



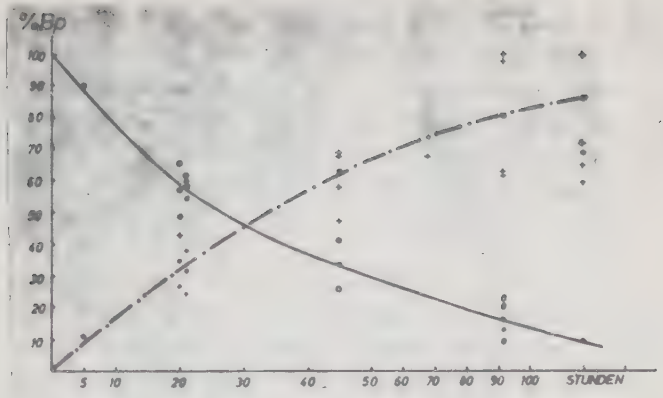
Die Abbildung 3a zeigt die entsprechende Zunahme des 3,4-Benzpyren-Gehaltes in den Abdeck-Folien der Gläser.



Die Abbildung 4 zeigt die Abnahme des in Glasbecher eingebrachten 3,4-Benzpyren in Abhängigkeit von der Temperatur bei konstanter Verweildauer im Heissluftschrank



Die Abbildung 4 a zeigt die entsprechende Zunahme des 3,4-Benzpyren-Gehaltes in den Abdeck-Folien der Gläser.



Die Abbildung 5 zeigt die 3,4-Benzpyren-Abnahme in den Versuchsgläsern bei einer konstanten Temperatur von 70°C und einer Verweildauer im Heissluftschrank bis zu 120 Stunden (ausgezogene Kurve) und die entsprechende Zunahme des 3,4-Benzpyren-Gehaltes in den Abdeck-Folien der Gläser (gestrichelte Kurve). Die 3,4-Benzpyren-Ausgangsmengen betrugen 7 - 8,5 γ .

Tabelle 1: Bp-Verluste im Glasbecher in γ und % bei einer 3,4-Bp-Ausgangsmenge von 7 - 8,5 γ

antistatisch behandelte Folien		Unbehandelte Folien	
Verluste im Glasbecher		Verluste im Glasbecher	
in γ	in %	in γ	in %
0,5	7,2	0,4	5,7
0,2	2,9	0,2	2,9
1,0	11,8	1,0	11,8
1,0	11,8	1,0	11,8

Tabelle 2: Bp-Verluste im Glasbecher in γ und %
(Ausgangsmenge: 7 - 8,5 γ 3,4-Bp)

Kunststoff-Folien		Glasplatten		Zinnfolien	
Verluste		Verluste		Verluste	
in γ	in %	in γ	in %	in γ	in %
1,0	11,8	0,7	8,3	0,4	4,9
1,0	11,8	0,4	4,8	0,6	7,4
0,9	10,6	0,2	2,4	0,4	4,9

Nach Tab. 1 sind die Bp-Verluste der mit unbehandelten bzw. antistatisch behandelten Kunststoff-Folien bedeckten Gläser ungefähr gleichgross. Dies spricht gegen eine grössere Bedeutung der elektrostatischen Ladung der Folien für die Ad- bzw. Absorption von Bp an die Folien. Die Versuche in wasserdampfgesättigter Atmosphäre fielen wie in Tab. 1 aus. Tab. 2 zeigt für die mit Kunststoff-Folien bedeckten Gläser grössere Bp-Verluste trotz gleicher Ausgangsmengen und sonst gleichen Versuchsbedingungen. Eine Erklärung dafür wäre vielleicht in dem grösseren Ad- und Absorptionsvermögen der Kunststoff-Folien zu suchen oder in ihrer grösseren Durchlässigkeit für Bp-Teilchen. Durch beide Vorgänge käme eine Störung des Gleichgewichtes zwischen eingebrachtem kristallin-amorphem (Abb. 1 und 2) und dampfförmigem Bp zustande, was zu einer stärkern Bp-Dampfbildung führen könnte. Dadurch wäre die stärkere Verminderung der am Boden der Gläser aufgebrachten Bp-Menge erklärbar.

Diese Vermutungen liessen sich jedoch nicht bestätigen. Es gelang nicht die an die Kunststoff-Folien, Glasplatten und Zinnfolien ad- bzw. absorbierten Bp-Mengen direkt zu messen, etwa durch benzoleluieren und nachfolgende spektralphotometrische Messung. Die anhaftenden Mengen liegen offenbar unterhalb der Messbarkeitsgrenze und durch die Elution der Kunststoff-Folien traten wie zu erwarten erhebliche Verluste ein (Knorr und Gätzschmann).

In Verfolgung dieser Vorgänge gelang es zunächst mit Bp-haltigen Polyäthylen-Folienstreifen (abgekürzt PE) im Beckman Spektrophot. Kurven zu schreiben, die weitgehend den bei der Messung benzolischer Bp-Lösungen auftretenden Kurvenbildern entsprachen.

II Entwicklung und Ergebnisse der Folien-Messelektrode zum Nachweis von Aromaten

1. Die Eigenschaften brauchbarer Folienarten

Die Verwendung von Kunststoff-Folien als Lösungsmittel für Kohlenwasserstoffe (Knorr) und die spektralphot. Auswertung dieser Folien verlangt ganz bestimmte chem. und physik. Eigenschaften. Die Tab. 3 bis 7 geben Art und Eigenschaften der untersuchten Kunststoff-Folien wieder, soweit sie für diese Versuche interessant waren.

Tabelle 3: Folienarten und allgemeine Eigenschaften

Folienart	PE(S)*	PE(R)*	PC*	PP*	PA(N40)*	N-PE*
Dicke in mm	0,05	0,16	0,10	0,03	0,04	0,11
Klarheit (makroskopisch)	annähernd klar	leicht trüb	glasklar	glasklar	leicht trüb	deutlich trüb
Löslichkeit in Aceton und Benzol	unlöslich	unlöslich	löslich	unlöslich	unlöslich	unlöslich
Fluoreszenzstärke bei derselben Bp-Menge unter UV-Licht (makroskopisch)	+++	++	+	++	++	++

+++ starke Fluoreszenz ++ mittelstarke Fluoreszenz
+ schwache Fluoreszenz

* PE(S) = Polyäthylen-Folie "Suprathen" (Kalle)
PE(R) = Polyäthylen-Folie wie sie zum Auffangen von Regenwasser benutzt wird
PC = Polycarbonat-Folie (Folienfabrik Forchheim)
PP = Polypropylen-Folie " "
PA(N40) = Polyamid-Folie "Supronyl N 40" (Kalle)
N-PE = Niederdruckpolyäthylen-Folie (Folienfabrik Forchheim)

2. Lichtabsorption als Mass zur Bestimmung der Klarheit der Folien

Um ein objektives Mass für die Klarheit zu gewinnen wurde die Lichtabsorption durch die Folien mit dem Luxmeter* untersucht.

Versuchsanordnung:

In einem abgedunkelten Raum wurde eine Neonleuchte (zwei Stäbe zu je 40 Watt) als Lichtquelle verwendet, die sich 2 m senkrecht über der Messzelle des Luxmeters befand und

*Luxmeter candela (Gossen), mit Filter

eine Ausgangslichtstärke von 134 Lux lieferte. Über die Messzelle wurden dann nacheinander 1, 5 und 10 Folienstreifen der zu untersuchenden Folienart gespannt und die Lichtabsorption jeweils gemessen. Tab. 4 gibt die aufgetretenen Lichtverluste wieder.

Tabelle 4: Lichtverluste in Lux beim Durchgang des sichtbaren Spektrums durch folgende Folienarten

Folienart	Anzahl der Folien übereinander		
	1	5	10
PE(S)	9	36	60
PE(R)	16	50	80
PC	12	41	66
PP	8	33	56
PA(N 40)	13	42	69
M-PE	17	55	80

Nach Tab. 4 tritt bei der spektralphot. Messung einer grösseren Anzahl übereinanderliegender Folienstreifen bei der Verwendung von PP- oder PE(S)-Folien die geringste Lichtabsorption auf. Für die Messung des in den Folien gelösten Bp im Spektrophot. eignen sie sich besonders.

Inwieweit das Lambert-Beersche Gesetz durch Schatteneffekte die Wirkung der Absorption bei mehreren aufeinandergelegten Folien nicht proportional der Schichtdicke herabsetzt wird einer besonderen Untersuchung vorbehalten.

3. Die spektrophotometrische Messung von [illegible]-Interferon in Folien

Eine weitere entscheidende Eigenschaft war das Verhalten der verschiedenen Folienarten bei der spektrophot. Messung.

Die oberen Kurven der Abb. 6 - 9 zeigen die spektrophot. Kontroll-Messungen von sieben aufeinandergepressten Folien der vier untersuchten Folienarten. Die unteren Kurven wurden mit Bp-exponierten Folien wie folgt gewonnen: Jeweils gleiche Bp-Ausgangsmengen (9γ) wurden in Porzellanschälchen gebracht, diese in 600 ml Bechergläser gestellt und 45 Stunden lang im Heissluftschrank einer Temp. von 70°C ausgesetzt. Zum Abdecken der Gläser wurden jeweils die vier Folienarten verwendet. Es wurden zweimal je 4 cm^2 von den 79 cm^2 Bp-bedampfter Folienfläche ebenfalls mit aufeinandergepressten Folien direkt gemessen. Eine Analyse der Kurvenbilder zeigt Tab. 5.

Tabelle 5: Analyse der Kurvenbilder für folgende Folienarten

Folienart	LE(C)	LE(R)	PP	PC
In der Folie gemessene Bp-Menge in γ	5,0	6,6	5,4	5,1
Lage des 1. und 2. Maximum in mμ	1.Max: 387 2.Max: 367	1.Max: 387 2.Max: 367	1.Max: 385 2.Max: 365	1.Max: 389 2.Max: 368
Spaltbreite* beim 1. Max. (7 Folien übereinanderliegend gemessen)	0,065	0,07	0,025	0,025
Grösse des 1. Max. berechnet für 0,1γ Bp verteilt auf eine Folienfläche von 4 cm^2	4,0 E**	3,6 E	3,3 E	2,9 E

* Die Spaltbreite ist ein Mass für die Genauigkeit der Messung, je kleiner die Spaltbreite ist, desto genauer ist die Messung. Die oben aufgeführten Werte sind jedoch praktisch unwesentlich, da alle Spaltbreiten unter 0,1 eine optimale Messung verbürgen.

** Die für die Grössenangaben verwendeten Einheiten sind die Abstände der waagerechten Linierung der Beckman DK-2-charts

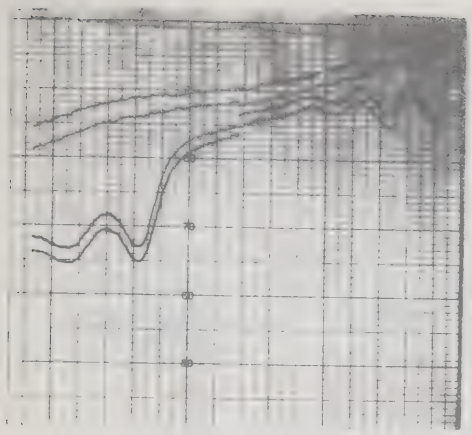


Abbildung 6: PE(S)-Folien

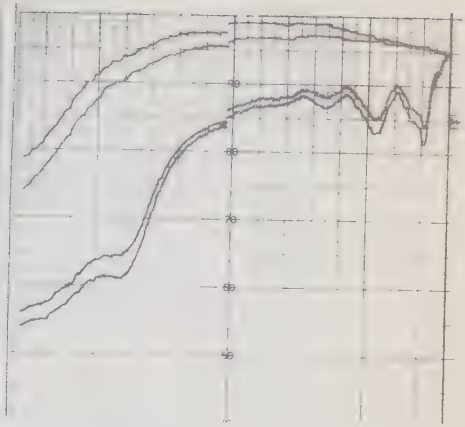


Abbildung 7: PE(R)-Folien

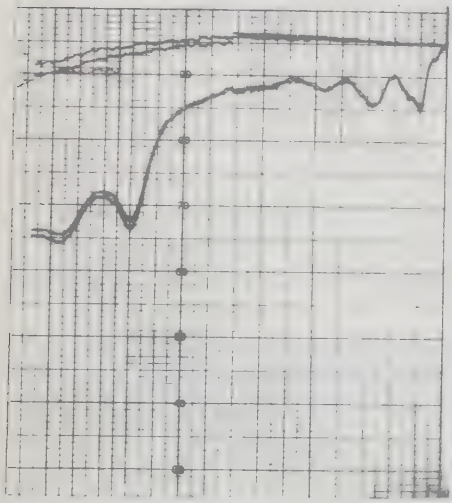


Abbildung 8: PP-Folie

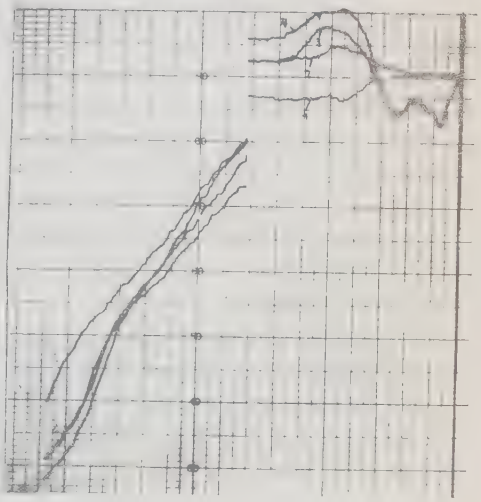


Abbildung 9: PC-Folie

Die Abbildungen 6 - 9 zeigen einen Vergleich zwischen Bp-bedampften und nicht bedampften, sauberen PE(S)-, PE(R)-, PP- und PC-Folien.

Auffällich bei der Betrachtung der Kurvenbilder ist vorallem der Verlauf der Kontroll-Kurven (mit 1 und 2 bezeichnet) der PC-Folien, der unterhalb 365 mμ eine starke Abweichung von den Kontroll(=Null)-Kurven der anderen Folienarten zeigt. Für eine Messung von in PC-Folien gelöstem Bp käme z. B. nach dem Kurvenverlauf, nur der Messbereich von 400 bis 365 mμ in Betracht, da nur in diesem Bereich die Null-Kurven waagerecht verlaufen, d. h. sich dem Bp-Kurvenbild nicht störend überlagern. PC-Folien erscheinen deshalb als die am schlechtesten für die spektrophotometrische Messung geeigneten der vier oben untersuchten Folienarten. Dies sei als Beispiel für die Wahl der Folien angeführt.

4. Untersuchung der Durchlässigkeit der einzelnen Folienarten für Bp-Dampf

Nachdem die Folien hinsichtlich ihrer Klarheit, Aufnahmefähigkeit und Brauchbarkeit für die spektrophot. Messung untersucht worden waren, interessierte vor allem wegen der Bp-Flüchtigkeit die Durchlässigkeit der einzelnen Folienarten.
Dabei ist der Durchtritt des Bp-Dampfes durch die Folie gar nicht notwendig, wir neigen vielmehr zur Ansicht, dass in der dem Bp zugewandten Fläche der Folie eine Kondensation mit nachfolgender Lösung des Bp stattfindet und von dort aus an der äusseren Fläche der Folie neuerdings Dämpfe entstehen.
Beweisversuch nach Schema-Zeichnung 1: Über die den Glasbecher abschliessende innere Folie kam in ungefähr 2 cm Abstand noch eine zweite, äussere Folie. Die Werte und näheren Versuchsbedingungen gibt Tab. 6 wieder.

Tabelle 6:

Folienart	Temperatur und Verweildauer im Heissluftschrank in °C u. Std.	Ausgangsmenge in γ Bp	Verlust im Glasbecher in γ Bp	Gehalt der inneren Folie an Bp in γ insg.	Gehalt der äusseren Folie in γ/cm² (im mittleren Teil)
PE(S)	70/168	15,5	15	14,5	0,003
PE(S)	70/168	15,5	13,5	13	0,003
PE(S)	70/212	20,5	19,7	18	0,009
PP	70/68	8,3	7,6	4,8	*
PP	70/212	20,5	19,5	13,4	0,03
PE(R)	70/117	8,3	8,3	5,2	*
PE(R)	70/212	20,5	17	15,3	0,001

Wir sahen bald, dass der sich nach allen Seiten in der inneren Folie kondensierende Dampf bei dieser Anordnung der äusseren Folie die Genauigkeit der Messung gefährdet. Es wurde deshalb direkt über dem Porzellanschälchen, das das Bp enthält die erste, innere Folie, die zweite dagegen als äussere Folie über die Becherglasöffnung gespannt. Dadurch wird erreicht, dass die Verluste an den Glaswänden für die innere Folie praktisch ausscheiden und nur für die äussere Folie von Belang sind. (Siehe Schema-Zeichnung 2)

Die Versuchsbedingungen und die Ergebnisse sind aus Tab. 7 zu ersehen.

Tabelle 7:

Folienart	Temperatur u. Verweildauer im Heissluftschrank in °C/Std.	Ausgangsmenge in γ Bp	Verlust in γ Bp	Gehalt der inneren Folie in γ Bp insg.	Gehalt der äusseren Folie in γ Bp insg.	An der Glaswand haftendes Bp in γ
PE(S)	70/92	7,8	6,2	4,8	*	0,1
"	70/117	7,6	7,2	4,6	0,2	0,1
PP	70/92	7,8	6,0	4,1	*	0,1
"	70/117	7,6	6,8	3,4	0,47	0,1
PE(R)	70/92	7,8	7,1	6,5	*	0,3
"	70/117	7,6	7,2	5,6	0,08	0,1

* Nicht messbare Bp-Mengen

Auf Grund dieser Untersuchungen erschien die Polyäthylen-Folie "Suprathen" der Firma Kalle (abgekürzt PE(S)) am geeignetsten für die späteren Untersuchungen der Bp-Verdampfung, da auch ihre Lichtabsorption relativ geringer war wie die von PE(R). Die PP-Folien, die hinsichtlich ihrer Lichtabsorption noch besser gewesen wären, schieden wegen ihrer starken Bp-Dampfabgabe aus.

5. Folienmessmethoden Vorschläge

Für die spektralphot. Messung mit Folien wurde der Spektrophot. Beckman DK-2 benützt. Gemessen wurde die Extinktion bei der Photometereinstellung: Scan time 50, Scale expansion 1 x, % T, time const. 6, range 0 - 100, Sensitivity max., Photomultiplier 1 x. Der für die Messung flüssiger Medien gebräuchliche Küvettenhalter wurde umgebaut. Anstelle der Quarzglasküvetten kamen zwei planparallele Quarzglasplatten zwischen die die Folien eingelegt wurden. Schema-Zeichnung 3 erläutert dies.
Die beiden Quarzglasplatten (Abmessungen: 1,2 x 4,5 x 0,125 cm) werden mittels einer kräftigen Feder gegen die Vorderwand des Küvettenhalters gepresst. Die zu messenden Folien werden in Streifen von 1,2 x 4,5 cm geschnitten und zwischen die Glasplatten gelegt. Um die bei der Messung gewonnenen Kurvenbilder quantitativ auswerten zu können ist es nötig die Grösse und die Lokalisation der vom Messtrahl des Beckman-Spektrophot. erfassten Folienfläche zu ermitteln. Dies geschieht mit Hilfe von Photopapier, das zwischen die Quarzglasplatten gelegt und im Bereich des Messtrahles geschwärzt wird. Die so festgestellte Fläche betrug 0,56 cm^2 (Siehe Schema-Zeichnung 4); die auf ihr vorhandene Menge der quantitativ aufgebrachten Aromate wird dem jeweiligen spektrophot. Kurvenbild nach einer Eichkurve entnommen. Ausgewertet werden die auf Abb. 15 und 21 durch Pfeile markierten Maxima.

Die Eichung erfolgt mit Hilfe einer Glaskapillare. In ihr wird bei einer bestimmten Marke jeweils eine bestimmte Menge des zu prüfenden Stoffes in benzolischer Lösung aufgenommen. Damit der Messstrahlbereich nicht überschritten wird, wird nur auf die von ihm bestimmte Fläche des Folienstreifens die in Lösung befindliche Stoffmenge aufgebracht. Es empfiehlt sich mit einem kalten Föhn das Benzol zu verdampfen. Für die Aufstellung der Eichkurve ist es notwendig das Leergewicht der Glaskapillare, das Gewicht der mit Benzol gefüllten Glaskapillare und die jeweiligen Ausgangskonzentrationen der zu prüfender Stoffe zu kennen (Schema-Zeichnung 4).

6. Versuche über die quantitative Messung verschiedener anderer Aromate mit der Folienmethode

Nachdem eine Methode gefunden war mit der sich in Kunststoff-Folien gelöstes Bp spektralphot. quantitativ messen liess, lag es nahe auch die Löslichkeit und Messbarkeit anderer aromatischer Kohlenwasserstoffverbindungen in Kunststoff-Folien zu untersuchen.

Es wurde wie folgt vorgegangen: 250 ml Glasbecher in die die in Tab. 8 genannten Aromate gebracht worden waren, wurden mit einer PE(S)-Folie abgedeckt 262 Std. in einen Heissluftschrank bei 50°C gestellt. Darnach wurden die in den Glasbechern aufgetretenen Verluste bestimmt (Tab. 8). Die Folien, die die für die einzelnen Verbindungen typische UV-Fluoreszenz aufwiesen, wurden spektralphot. untersucht. Abb. 10 bis 15 zeigt die Spektralkurven wie sie durch direkte Messung der PE(S)-Folien im Spektralphotometer erhalten wurden.

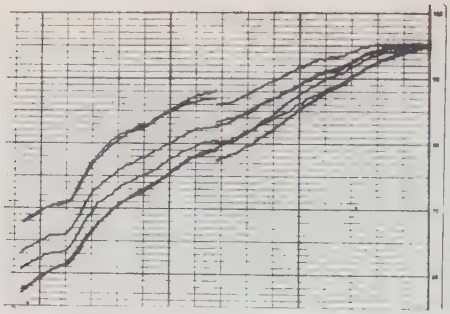


Abbildung 10: Fluoranthen

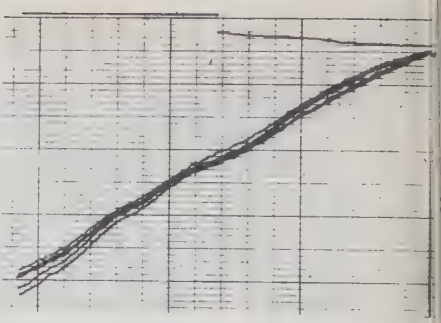


Abbildung 11: 1,12 Benzperylen

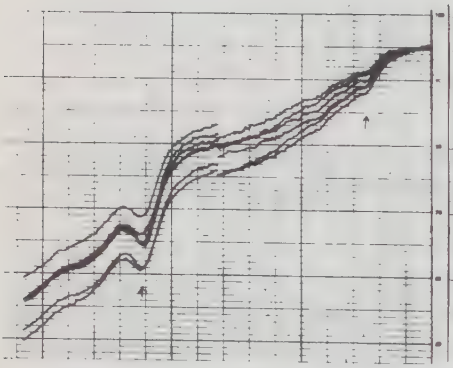


Abbildung 12: 3,4-Benzfluoranthen

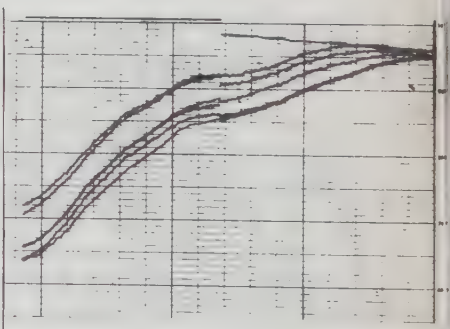


Abbildung 13: Indeno(1,2,3,c,
pyren

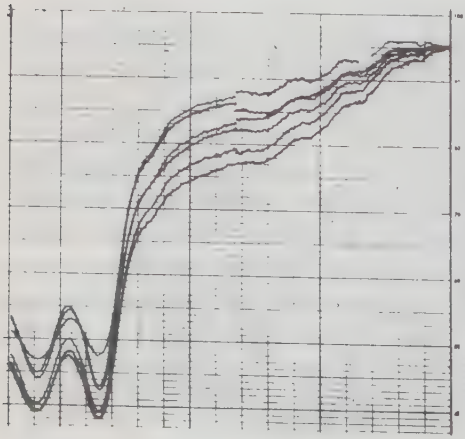


Abbildung 14: 1,2-Benzanthrazen

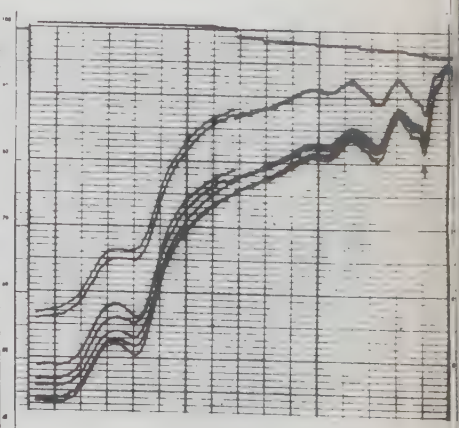


Abbildung 15: 3,4-Benzpyren

Die Abbildungen 10 - 15 zeigen Spektralkurven die durch Ad- und Absorption von Dämpfen der genannten Aromate an PE(S)-Folien erhalten wurden.

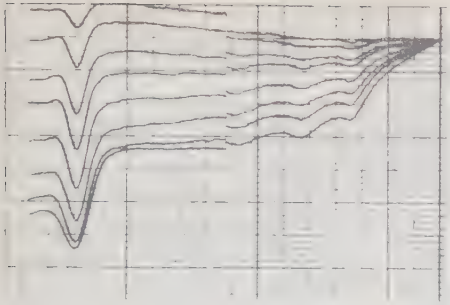


Abbildung 16: Fluoranthen

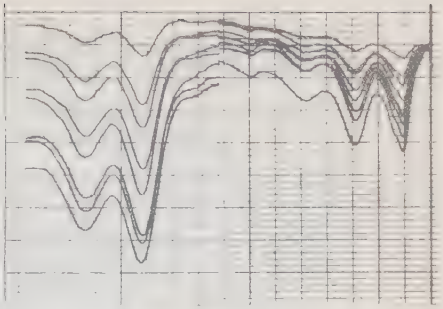


Abbildung 17: 1,12-Benzperylen

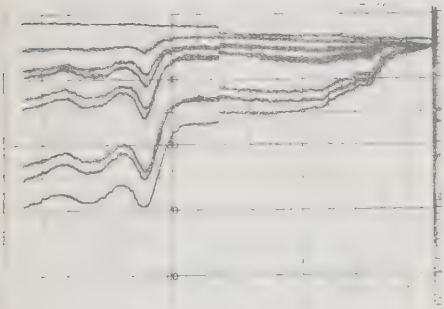


Abbildung 18: 3,4-Benzfluoranthen

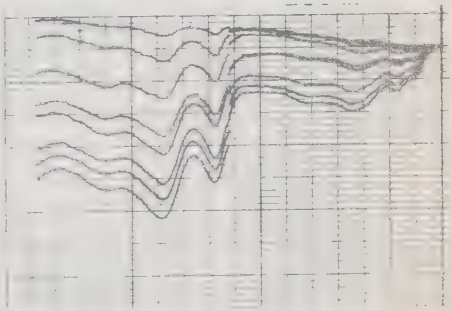


Abbildung 19: Indeno(1,2,3,c,d) pyren

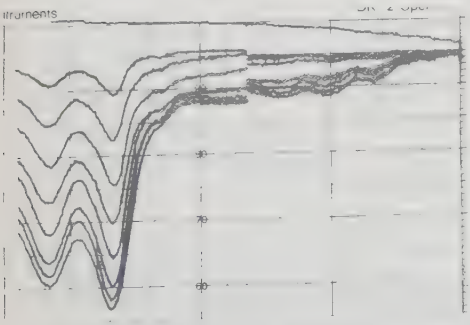


Abbildung 20: 1,2-Benzanthrazen

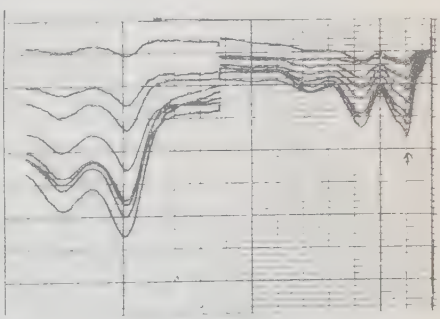


Abbildung 21: 3,4-Benzpyren

Die Abbildungen 16 - 21 entstanden durch Auftragen benzolischer Lösungen der genannten Aromate auf PE(C)-Folien und spektrophotometrischer Messung derselben (Siehe Folienmessmethode).

Tabelle 8:

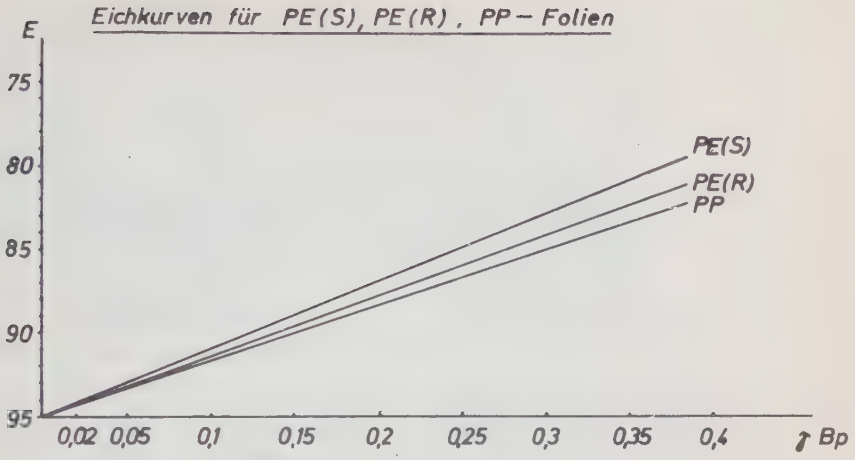
Stoff	*kanzerogene Aktivität	Ausgangsmenge in γ Bp	Restmenge in γ Bp im Glasbecher	Verlust in %	Fluoreszenzfarbe der Folien unter UV-Licht
Fluoranthen	-	3,4	0	100	weiss grau
1,12-Benzperylen	±	6,5	6,5	0	keine sichtbare Fluoreszenz
3,4-Benzfluoranthen	++	4,6	2,1	54	hell blau
Indeno (1,2,3,cd) pyren	+	4,4	3,4	33	gelb grün
1,2-Benzanthrazen	+	4,0	0	100	blau violett
3,4-Benzpyren	+++	3,4	3,2	6	blau violett

*nach Hoffmann und Wynder

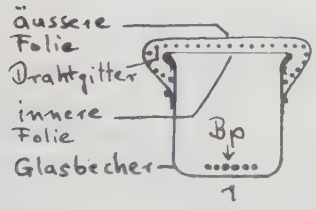
Die Kurven in Abb. 10 - 15 kamen wie folgt zustande: Die die Öffnung des Verdampfungsgefässes (Becherglas) bedeckende Folie wurde im Bereich der Fluoreszenz in möglichst viele Rechtecke von je 1,2 x 4,5 cm aufgeteilt. Von diesen rechteckigen Folien wurden je 7 aufeinander gelegt und zweimal an verschiedenen Stellen gemessen. Wurden 43 cm^2 Folienfläche bedampft, so konnten von ihr auf diese Weise ungefähr 9 cm^2 bei dem Strahlengang im Beckman direkt erfasst werden.

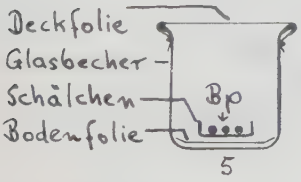
Analog der oben für 3,4-Bp angegebenen Folienmessmethode wurden nun Kurven für die übrigen Aromate geschrieben. Die Kurven 16 - 21 zeigen die grundsätzliche Möglichkeit die genannten Aromate mit Hilfe der Folienmessmethode quantitativ zu messen.

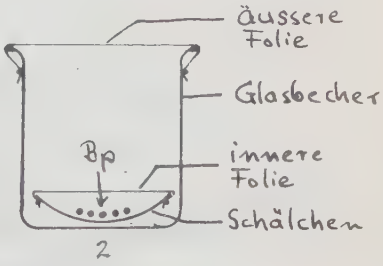
Die Eichkurven für 3,4-Bp wie sie Abb. 22 zeigt, entstanden durch eine Reihe von Messungen analog Abb. 21. Be-



Die Abbildung 22 zeigt Eichkurven für in PE(S)-, PE(R)- und PP-Folien gelöstes 3,4-Benzpyren (Technik siehe Folienmessmethode).



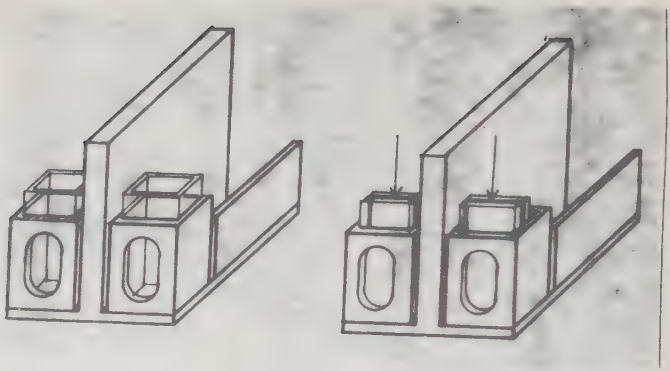




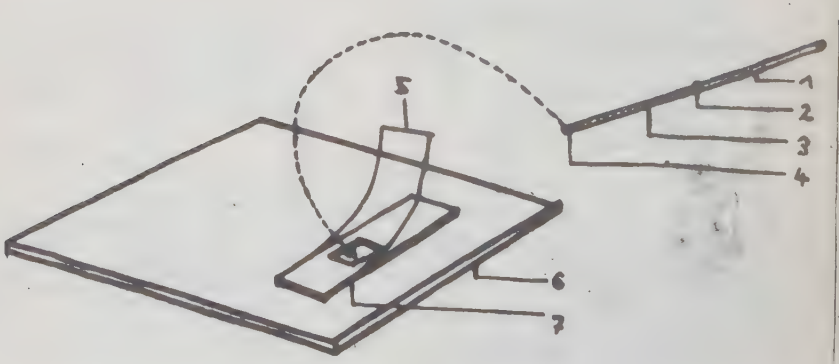
Schema-Zeichnung 1: (links oben) Versuchsanordnung zur Untersuchung der Bp-Dampfdurchlässigkeit der einzelnen Folienarten.

Schema-Zeichnung 5: (links unten) Untersuchung der Raumverteilung von 3,4-Benzpyren-Dampf im Becherglas.

Schema-Zeichnung 2: Versuchsanordnung zur Untersuchung der 3,4-Benzpyren-Dampfdurchlässigkeit der einzelnen Folienarten (zweite modifizierte Versuchsanordnung).



Die Schema-Zeichnung 3 zeigt links den üblichen Küvettenhalter für die Messung flüssiger Medien, rechts den umgebauten Küvettenhalter: anstelle der Quarzglasküvetten kamen je zwei planparallele Quarzglasplatten, die mit einer kräftigen Feder gegen die Vorderwand des Küvettenhalters gepresst werden. Zwischen die Glasplatten werden die Folien gelegt (Siehe Pfeile).



Die Schema-Zeichnung 4 zeigt die Technik der Folienmessmethode (näheres siehe Text): 1 Glaskapillare (Durchmesser der Lichtung ungefähr 0,8 mm); 2 Marke bis zu der die benzolische 3,4-Benzpyren-Lösung aufgezogen wird; 3 3,4--Benzpyren benzolgelöst; 4 Spitze der Glaskapillare die rund geschmolzen ist, um ein Verkratzen der Folien zu vermeiden; 5 Kunststoff-Folie; 6 Glasplatte; 7 Schablone (1,2 x 7,5 cm) mit einer rechteckigen Aussparung die nach Flächengrösse und Lokalisation dem Messtrahlbereich des Beckman Spektrophotometers entspricht.

stimmt wurden die Grösse des ersten Maximum bei 387 mμ, wobei für die Mengenbestimmung die Abstände der waagerecht verlaufenden Einteilung der Beckman DK-2-charts benützt wurde. Diese Versuche wurden ausser mit PE(S)- auch mit PE(R)- und PP-Folien durchgeführt.

III Untersuchung der 3,4-Bp-Dampfentwicklung mit Hilfe der Folienmessmethode

Die Folienmessmethode erlaubte nun die in Tab. 3 und 4 wiedergegebenen Ergebnisse über die Beeinflussung der Bp-Dampfentwicklung durch unbehandelte bzw. antistatisch behandelten Kunststoff-Folien, und die Versuche in wasserdampfgesättigter Atmosphäre durch direkte Messung der Abdeckfolien zu vergleichen bzw. zu ergänzen.
Nachdem die elektrostatische Ladung der Kunststoff-Folien als unwesentlich für die Ad- und Absorption von Bp an die Folien erkannt war, war noch zu klären inwieweit durch Konvektionsbewegungen der Luft vom Boden der Bechergläser Bp Teilchen an die die Gläser bedeckenden Kunststoff-Folien gelangen und dort ad- bzw. absorbiert werden können.

1. Die Verteilung von Bp-Dampf im Becherglas

Versuchsanordnung erfolgte nach Schema-Zeichnung 5. Die in den Glasschälchen befindliche Bp-Menge (7,5 γ) wurde 162 Stunden lang im Heissluftschrank einer Temperatur vom 70°C ausgesetzt und anschliessend die Bp-Verluste in den Schälchen, der Bp-Gehalt der Boden- und Deckfolien und der seitlichen Glaswände bestimmt (Siehe Tab. 9).

Tabelle 9: Raumverteilung des Bp-Dampfes

Ausgangsmenge in γ	Verlust in γ im Becherglas	Bp in der Bodenfolie in γ/cm²	Bp in der Deckfolie in /cm²	An der Glaswand haftende Bp-Menge in γ/cm²
7,5	6,1	0,03	0,03	0,0003 (berechnet)
7,5	6,3	0,04	0,03	"
7,5	5,9	0,03	0,03	"

Zu dieser Tabelle ist zu bemerken dass der Bp-Gehalt in den Folien genauer bestimmt werden konnte als an der Glaswand, wo er nach Lösung in Benzol mit der üblichen Küvettenmethode festgestellt wurde. Diese Methode zeigt Schwankungen von ± 0,3 γ, die jeweils einzukalkulieren sind.
Die Ergebnisse dieser Versuche zeigen, dass die Bp-Konzentration in den Boden- und Deck-Folien ungefähr gleichgross ist, was auf eine gleichmässige Bedampfung innerhalb der Gläser schliessen lässt.

2. Versuche über die Bedeutung von Wärmekonvektionsbewegungen innerhalb der Versuchsgläser

Um wärmekonvektionsbedingte Anreicherungen von Bp in den Deck-Folien der Gläser so weit wie möglich ausschliessen zu können, wurden Versuche mit hohen Glaszylindern (Durchmesser 15 cm, Höhe 32 cm) gemacht; das Bp war ungefähr 30 cm von den abdeckenden Folien entfernt. Die näheren Versuchsbedingungen zeigt Tab. 10.

Tabelle 10: Bp-Verlust in hohen Glaszylindern

Temperatur und Verweildauer im Heissluftschrank in °C/Std.	Ausgangsmenge in γ	Verlust im Glaszylinder in γ	In der Folie gemessenes Bp in γ insgs.	An der Zylinderwand haftendes Bp in γ insg.
70/18	16	4	0,7	2,2
70/18	16	3	0,9	1,2
45/46	15,8	0,8	0,1	0,5
70/20	8,2	4,2	1,4	2,1
70/20	8,2	2,8	1,2	1
50/43	8,2	1,4	0,1	0,5
40/96	8,3	0,6	0,1	0,5

Die grosse Entfernung der abdeckenden Folie und die relativ niederen Temp. (40°C und 45°C) machen es unwahrscheinlich, dass durch Wärmekonvektion Bp-Teilchen an die Folien gebracht wurden und dort den Bp-Nachweis ermöglichten.

Weiterhin war es nun möglich die Kurven in Abb. 3 und 4 und die in Abb. 5 ausgezogene Kurve durch die direkte Messung des Bp-Gehaltes der Abdeckfolien zu ergänzen (Abb. 3 a und 4 a; Abb. 5 gestrichelte Kurve).
Damit schien eine eindeutlige Abhängigkeit der Bp-Gasentwicklung von Temperatur und Zeit zu bestehen, wobei es auffällt, das trotz der Sublimationstemperatur für Bp von 250°C bei diesen Versuchen das eingebrachte Bp schon nach 5 Std. bei 100°C zu über 90 % in Bp-Dampf übergegangen war.
Die Bp-Dampfentwicklung bei Körpertemperatur des Menschen ergab nach 257 Stunden in den Deck-Folien der Versuchsgläser ebenfalls eine deutliche blauviolette Bp-Fluoreszenz unter UV-Licht; von der Ausgangsmenge (6,6 γ Bp)

waren 2,2 γ verdampft, die sich durch spektrophot. Messung in den Abdeck-Folien nachweisen lassen.

3. Abhängigkeit der 3,4-Benzpyren-Gasentwicklung vom Druck, Versuche im Unterdruck

Die bisherigen Versuche wurden bei normalem atmosphärischem Luftdruck durchgeführt. Versuche bei 720 mm Hg Unterdruck gibt Tab. 11 wieder.

Tabelle 11: Bp-Verluste bei 720 mm Hg Unterdruck

Temperatur und Zeitdauer in °C/Std.	Ausgangsmenge in γ	Verluste im Glasbecher in γ	In der Folie gemessene Bp-Menge in γ
21/168	6,5	0,2	0,2
" "	6,5	0,3	0,2
" "	6,0	0,3	0,1
" "	6,0	0,1	0,1

Die Versuche ergaben somit eine eindeutige Druckabhängigkeit der Bp-Dampfentwicklung, denn bei den gleichgeführten Versuchen bei normalem atmosphärischem Luftdruck zeigten die Abdeckfolien keinerlei Fluoreszenz unter UV-Licht; spektrophotometrisch konnte kein Bp nachgewiesen werden. Auch bei der in die Glasbecher eingebrachten Bp-Menge (ungefähr 6 γ) konnten ohne Druckerniedrigung unter diesen Bedingungen keine Verluste festgestellt werden.

C Diskussion

Die Möglichkeit, dass 3,4-Benzpyren und eine Reihe anderer kanzerogener Aromate schon bei Zimmertemp. und bei Körpertemperatur des Menschen in Gasform vorliegen, wirft eine Reihe von Problemen auf, die bei der nunmehr feststehenden ständigen Exposition des Menschen für kanzerogene Stoffe von grösster Bedeutung sind. Zunächst muss erneut betont werden, dass kanzerogene Aromate und besonders 3,4-Benzpyren praktisch überall in der menschlichen Umgebung vorhanden sind, so in Autoabgasen, wobei Knorr, Graf und Diehl zeigen konnten, dass 1 Liter Markenbenzin ungefähr 5 γ 3,4-Benzpyren enthält, dieses bei der Verbrennung des Benzins unverändert erhalten bleibt und mit den Abgasen in die Umgebung gelangt. Weiterhin sind mehrere γ 3,4-Benzpyren z. B. im Zigarettenrauch nachweisbar (Knorr und Wacker), ausserdem ist durch die Vegetabilien in der Nahrung, nach den Ergebnissen von Graf und Diehl mit einem gewissen 3,4-Benzpyren-Spiegel im menschlichen Körper zu rechnen.

Die vielfältige Verwendung von Kunststoffen z. B. als Kleidungsstücke, als Prothesen in der Medizin bringt somit die Gefahr mit sich, dass es in diesen Kunststoffen zu einer Anreicherung kanzerogener Substanzen kommt.

Andererseits bietet die spezifische Aufnahmefähigkeit der meisten Kunststoffe für Aromate und ihre relativ billige grosstechnische Herstellung die Möglichkeit, diese Kanzerogene dort zu entfernen, wo man sie nicht haben will, etwa in der Luft und im Wasser.

In diesem Zusammenhang scheint es interessant, einen Versuch anzugeben, der mit einer Folie gemacht wurde, die aus einer Polyäthylen- und einer Polyterephtalat-Schicht bestand, die miteinander verschweisst waren (Hostaphan-PE-Folie (Hoechst)). Bringt man bei Zimmertemperatur einen 3,4-Benzpyren-Kristall auf die PE-Seite der Folie, so zeigt sich dort nach einigen Tagen eine typische blauviolette Benzpyren-Fluoreszenz um den Kristall herum;

macht man dasselbe auf der Polyterephtalat-Seite, so ist auch nach Wochen keinerlei Fluoresznz in der Folie nachweisbar, d. h. im Gegensatz zu allen anderen untersuchten Folienarten scheinen Polyterephtalat-Folien garkeine, oder nur eine relativ geringe Lösungsfähigkeit für 3,4-Bp zu besitzen. Dieser Versuch zeigt, dass es möglich wäre Kunststoffe für die Eliminierung oder Fernhaltung kanzerogener Aromate aus der menschlichen Umgebung und dem menschlichen Organismus zu verwenden.

Zusammenfassung

Es wird gezeigt, dass 3,4-Benzpyren und andere kanzerogene Aromate z. T. schon bei Temperaturen ab 37°C, bei Unterdruck ab 21°C verdampfen. Es ist gelungen die flüchtigen Aromate in Kunststoffen aufzufangen und dort quantitativ zu messen.
Spezielle Untersuchungen beschäftigen sich mit dem Dampfdruck von 3,4-Benzpyren. Trotz der angegebenen Sublimationstemperatur für 3,4-Benzpyren von 250°C wurde festgestellt, dass bereits 100°C ausreichen um bei atmosphärischem Druck 90 % von 3,4-Bp zu verdampfen. Aus dem beschriebenen Verhalten kanzerogener Aromate bei niederigen Temperaturen ergeben sich eine Reihe von Vorteilen, aber auch einige Nachteile bei der Verwendung von Kunststoffen.

Literaturverzeichnis

1. Brock, N., H. Druckrey u. H. Hamperl: Arch. Exp. Path. und Pharm. 189 (1938), 709.
2. Druckrey, H. u. D. Schmähl: Ztsch. Naturforschung, Thübingen 7b (1952), 353; 9b (1954), 529.
3. Druckrey, H. u. D. Schmähl: Naturwissenschaften 41 (1954), 534.
4. Gräf, W. u. H. Diehl: Arch. Hyg. 150 (1966)
5. Hoffmann, D. u. E. L. Wynder: Cancer 13 (1960), 1066.
6. Knorr, M.:Arch. Hyg. 150 (1966) 59.
7. Knorr, M. u. H. Gätzschmann: Arch. Hyg. 150 (1966)
8. Nothdurft, H.: Naturwissenschaften 42 (1955), 75, 106.
9. Nothdurft, H.: Experimentelle Sarkome durch reizlos einheilende Fremdkörper in: Krebsforschung und Krebsbekämpfung, Sonderband zur Strahlentherapie 34, München-Berlin 1955, S. 14.
10. Nothdurft, H.: Strahlentherapie 100 (1956), 192.
11. Öttel, H.: Arch. f. exp. Path. u. Pharm. 232 (1958), 1, S. 77.
12. Oppenheimer, B. S., E. D. Oppenheimer und A. P. Stout: Transact. Ass. Amer. Physicians (1948), 343.
13. Oppenheimer, B. S., E. D. Oppenheimer und A. P. Stout u. J. Danishefsky: Science 118 (1953), 305.
14. Schubert, G. und G. Uhlmann: Dtsch. med. Wschr. 42 (1955), 1530.
15. Thomas, Sanborn, Mukai und Tebbens: Chem. Abstr. 1958
16. Turner, F. C.: Journal nat. Cancer Inst., Bethesda 2 (1941), 81.
17. Waeser, B.: Die Staubbekämpfung in der Kunststoff-Industrie, S. 20: Dr. Alfred Hüthig Verlag Heidelberg (1963)
18. Zollinger, H. U.: Schweiz. Ztsch. f. allge. Path. und Bakt. 15 (1952), 665.

Lebenslauf

Am 28. Januar 1940 wurde ich, Kurt Erhard F r i t z, als Sohn des Technikers Otmar Fritz und dessen Ehefrau Frieda Fritz geb. Lutz in Nürnberg geboren; besuchte dort vier Jahre die Volksschule und neun Jahre lang das Realgymnasium.

Nach dem Abitur am 15. 7. 1959 studierte ich elf Semester Medizin in Erlangen und legte dort am 17. Sept. 1965 das Medizinische Staatsexamen ab.

Vom 1. Nov. 1965 bis zum 31. Jul. 1966 war ich als Medizinalassistent am Hyg. Bakt. Institut der Univ. Erlangen - Nürnberg tätig. Seit 1. Aug. 1966 bin ich Medizinalassistent an der Chir. Univ. - Klinik in Erlangen.

BUCH- UND FOTODRUCK
LUDWIG MÜLLER
ERLANGEN · FAHRSTR. 5